

PCT

WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro



1

INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

<p>(51) Internationale Patentklassifikation ⁵ : D04H 1/64, 1/58, 1/60</p>	<p>A1</p>	<p>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 94/20661 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 15. September 1994 (15.09.94)</p>
<p>(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP94/00625 (22) Internationales Anmeldedatum: 3. März 1994 (03.03.94) (30) Prioritätsdaten: P 43 06 808.1 4. März 1993 (04.03.93) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): WACKER-CHEMIE GMBH [DE/DE]; Hanns-Seidel- Platz 4, D-81737 München (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): KINKEL, Johannes [DE/DE]; Ketteler Strasse 21, D-84547 Emmerting (DE). BRINK, Gerhard [DE/FR]; 82, rue Crillon, F-69006 Lyon (FR). ERNET, Walter [DE/DE]; Burgkirchener Strasse 22, D-84489 Burghausen (DE). SCHULZE, Joachim [DE/DE]; Paganinistrasse 14, D-84489 Burghausen (DE). WIERER, Konrad [DE/DE]; Badhoering 7, D-84561 Mehring (DE). (74) Gemeinsamer Vertreter: WACKER-CHEMIE GMBH; Hanns-Seidel-Platz 4, D-81737 München (DE).</p>		<p>(81) Bestimmungsstaaten: AU, BR, BY, CA, CZ, FI, HU, JP, KR, NO, PL, RU, SK, UA, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i> LL572</p>
<p>(54) Title: CROSS-LINKABLE DISPERSION POWDER USEFUL AS BINDER FOR FIBERS (54) Bezeichnung: VERNETZBARE DISPERSIONSPULVER ALS BINDEMITTEL FÜR FASERN (57) Abstract <p>Cross-linkable, redispersible dispersion powders based on vinyl ester copolymers or (meth)acrylic acid ester copolymers are used as binders for dry-binding fibrous materials. The vinyl ester copolymers of one or several monomers from the group of the vinyl esters of branched or unbranched alkylcarboxylic acids with 1 to 15 C atoms, the (meth)acrylic acid ester copolymers of one or several monomers from the group of the methacrylic acid esters and acrylic acid esters of alcohols having 1 to 10 C atoms, and the vinyl ester or (meth)acrylic acid ester copolymers contain each 0.1 to 10 % by weight, in relation to the total weight of the copolymer, of one or several ethylenically unsaturated, cross-linking comonomers.</p><p>(57) Zusammenfassung <p>Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung von vernetzbaren, redispersierbaren Dispersionspulvern auf der Basis von Vinylester-Copolymerisaten oder (Meth)acrylsäureester-Copolymerisaten als Bindemittel zur Trockenbindung von Fasermaterialien, wobei die Vinylester-Copolymerisate eines oder mehrere Monomere aus der Gruppe der Vinylester von unverzweigten oder verzweigten Alkylcarbonsäuren mit 1 bis 15 C-Atomen, die (Meth)acrylsäureester-Copolymerisate eines oder mehrere Monomere aus der Gruppe der Methacrylsäureester und Acrylsäureester von Alkoholen mit 1 bis 10 C-Atomen, und die Vinylester- oder (Meth)acrylsäureester-Copolymerisate jeweils 0.1 bis 10 Gew%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Copolymerisats, von einem oder mehreren ethylenisch ungesättigten, vernetzend wirkenden Comonomeren enthalten.</p></p></p>		

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	GA	Gabon	MR	Mauretanien
AU	Australien	GB	Vereinigtes Königreich	MW	Malawi
BB	Barbados	GE	Georgien	NE	Niger
BE	Belgien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	NZ	Neuseeland
BJ	Benin	IE	Irland	PL	Polen
BR	Brasilien	IT	Italien	PT	Portugal
BY	Belarus	JP	Japan	RO	Rumänien
CA	Kanada	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CG	Kongo	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CH	Schweiz	KR	Republik Korea	SI	Slowenien
CI	Côte d'Ivoire	KZ	Kasachstan	SK	Slowakei
CM	Kamerun	LI	Liechtenstein	SN	Senegal
CN	China	LK	Sri Lanka	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	LV	Lettland	TJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	MD	Republik Moldau	UA	Ukraine
ES	Spanien	MG	Madagaskar	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	ML	Mali	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MN	Mongolei	VN	Vietnam

Vernetzbare Dispersionspulver als Bindemittel für Fasern

Die Erfindung betrifft die Verwendung von vernetzbaren, re-dispergierbaren Dispersionspulvern auf der Basis von Vinyl-ester-Copolymerisaten oder (Meth)acrylsäureester-Copolymerisaten als Bindemittel zur Trockenbindung von Fasermaterialien.

Zur Erhöhung der Widerstandsfähigkeit gegen mechanische Belastung werden Fasergebilde mit Bindemittel verfestigt. Diese Bindemittel können in Form von Feststoffen, wie Pulver, Granulat oder Fasern, oder als Flüssigkeiten, wie Lösungen oder Dispersionen, zur Anwendung kommen. Die erhöhte Festigkeit resultiert aus der Bindung der Fasern durch die Polymeren, die an der Faser haften und so die Fasergebilde verstärken.

Aus der WO-A 90/14457 ist eine Verfahrensweise bekannt, bei der Glasfasern nach einem Krempelschritt mit thermoplastischem Pulver, beispielsweise Polypropylen, Polyester oder Polyamid, vermischt werden und das Fasergebilde anschließend bei erhöhter Temperatur und unter Druck verfestigt wird. Die AU-B 36659/89 beschreibt ebenfalls die Verfestigung von Glasfasermaterialien mittels thermoplastischen Pulvern. Hier wird der Einsatz von Polyestern oder Polystyrol empfohlen. Nachteilig ist die geringe Festigkeit der so gebundenen Fasergebilde bei Kontakt mit Wasser oder Lösungsmitteln.

- 2 -

Sollen Faservliese mit erhöhter Festigkeit, vor allem im Kontakt mit Wasser, Lösungsmitteln oder bei erhöhter Temperatur, erhalten werden, setzt man Polymere ein, die in einem bestimmten Verarbeitungsschritt vernetzen oder auspolymerisieren können. Die EP-B 0080144 (US-A 4451315) beschreibt die Verfestigung von Faservliesen aus Polyester-, Polyamid- oder Baumwollfasern mit Emulsionen von selbstvernetzenden Acrylestercopolymeren, Ethylen-Vinylacetat-Copolymeren oder selbstvernetzenden synthetischen Kautschuken. Man erhält damit zwar Vliesstoffe mit hoher Festigkeit; nachteilig bei der Verwendung von wäßrigen Bindemitteln ist allerdings der hohe Trocknungsaufwand; außerdem ist die Verteilung des Bindemittels in der Fasermatrix problematisch.

Die Verfestigung von pulverförmigen, vernetzbaren Polymerisaten auf der Basis von Phenol-Formaldehyd-Harzen ist in der US-A 4612224 beschrieben. Nachteilig bei diesem Bindersystem ist die hohe Formaldehydemission bei der Herstellung und Verwendung der so verfestigten Fasermaterialien.

Der Erfindung lag die Aufgabe zugrunde, Bindemittel für die Verfestigung von Fasermaterialien zur Verfügung zu stellen, die als Pulver einsetzbar sind, hohe Naßfestigkeit und guten Wärmestand aufweisen, unter Vermeidung von Schadstoffemissionen bei der Verarbeitung.

Gelöst wurde die Aufgabe durch die Entwicklung eines Trockenbinders auf der Basis von thermoplastischen Copolymerisaten, welche nur geringe Anteile an vernetzend wirkenden Comonomeren aufweisen und trotzdem eine hohe Festigkeit bei vernachlässigbarer Formaldehyd-Emission bewirken.

Wärmehärtbare Copolymerisate auf der Basis von Acrylsäureestern und/oder Vinylestern, welche noch (Meth)acrylsäure-

ester von mono- oder polyfunktionellen Hydroxycarbonsäuren und N-Alkoxyalkyl(meth)acrylamid als Vernetzerverknoten enthalten, sind in der DE-A 2701490 (US-A 4129545) als pulverförmige Anstrichmittel beschrieben.

Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung von vernetzbaren, redispergierbaren Dispersionspulvern auf der Basis von Vinylester-Copolymerisaten oder (Meth)acrylsäureester-Copolymerisaten als Bindemittel zur Trockenbindung von Fasermaterialien, wobei

die Vinylester-Copolymerisate eines oder mehrere Monomere aus der Gruppe der Vinylester von unverzweigten oder verzweigten Alkylcarbonsäuren mit 1 bis 15 C-Atomen, die (Meth)acrylsäureester-Copolymerisate eines oder mehrere Monomere aus der Gruppe der Methacrylsäureester und Acrylsäureester von Alkoholen mit 1 bis 10 C-Atomen, und die Vinylester- und (Meth)acrylsäureester-Copolymerisate jeweils 0.1 bis 10 Gew%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Copolymerisats, von einem oder mehreren ethylenisch ungesättigten, vernetzend wirkenden Comonomeren, enthalten.

Bevorzugte Vinylester sind Vinylacetat, Vinylpropionat, Vinylbutyrat, Vinyl-2-ethylhexanoat, Vinyl Laurat, 1-Methylvinylacetat, Vinylpivalat und Vinylester von α -verzweigten Monocarbonsäuren mit 9 bis 10 C-Atomen, beispielsweise VeoVa9^R oder VeoVa10^R. Besonders bevorzugt ist Vinylacetat.

Bevorzugte Methacrylsäureester oder Acrylsäureester sind Methylacrylat, Methylmethacrylat, Ethylacrylat, Ethylmethacrylat, Propylacrylat, Propylmethacrylat, n-Butylacrylat, n-Butylmethacrylat, 2-Ethylhexylacrylat. Besonders bevorzugt sind Methylacrylat, Methylmethacrylat, n-Butylacrylat und 2-Ethylhexylacrylat.

Bevorzugte ethylenisch ungesättigte, vernetzend wirkende Comonomere sind beispielsweise Acrylamidoglykolsäure (AGA), Methylacrylamidoglykolsäuremethylester (MAGME), N-Methylolacrylamid (NMAA), N-Methylolmethacrylamid, N-Methylolallylcarbamate, Alkylether, wie der Isobutoxyether, oder Ester des N-Methylolacrylamids, des N-Methylolmethacrylamids oder des N-Methylolallylcarbamats. Besonders bevorzugt wird N-Methylolacrylamid (NMAA) und N-Methylolmethacrylamid.

Die Vinylester-Copolymerisate können gegebenenfalls 1.0 bis 65 Gew%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Comonomerphase, α -Olefine wie Ethylen oder Propylen und/oder Vinylaromaten wie Styrol und/oder Vinylhalogenide wie Vinylchlorid und/oder Acrylsäureester bzw. Methacrylsäureester von Alkoholen mit 1 bis 10 C-Atomen, wie Methylacrylat, Methylmethacrylat, Ethylacrylat, Ethylmethacrylat, Propylacrylat, Propylmethacrylat, n-Butylacrylat, n-Butylmethacrylat, 2-Ethylhexylacrylat und/oder ethylenisch ungesättigte Dicarbonsäureester bzw. deren Derivate wie Diisopropylfumarat, die Dimethyl-, Dibutyl- und Diethylester der Maleinsäure bzw. Fumarsäure, oder Maleinsäureanhydrid enthalten. Die Auswahl aus den genannten Monomeren wird dabei so getroffen, daß Copolymerisate mit einer Glasübergangstemperatur T_g von -20°C bis $+60^\circ\text{C}$ erhalten werden.

Die (Meth)acrylsäureester-Copolymerisate können gegebenenfalls 1.0 bis 65 Gew%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Comonomerphase, α -Olefine wie Ethylen oder Propylen und/oder Vinylaromaten wie Styrol und/oder Vinylhalogenide wie Vinylchlorid und/oder ethylenisch ungesättigte Dicarbonsäureester bzw. deren Derivate wie Diisopropylfumarat, die Dimethyl-, Dibutyl- und Diethylester der Maleinsäure bzw. Fumarsäure, oder Maleinsäureanhydrid enthalten. Die Auswahl aus den genannten Monomeren wird dabei so getroffen, daß Copolymerisa-

te mit einer Glasübergangstemperatur T_g von -20°C bis $+60^{\circ}\text{C}$ erhalten werden.

In einer bevorzugten Ausführungsform enthalten die Vinyl-ester-Copolymerisate und die (Meth)acrylsäureester-Copolymerisate noch 0.05 bis 3.0 Gew%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Comonomergemisches, Hilfsmonomere aus der Gruppe der ethylenisch ungesättigten Carbonsäuren, vorzugsweise Acrylsäure oder Methacrylsäure, aus der Gruppe der ethylenisch ungesättigten Carbonsäureamide, vorzugsweise Acrylamid, aus der Gruppe der ethylenisch ungesättigten Sulfonsäuren bzw. deren Salze, vorzugsweise Vinylsulfonsäure, und/oder aus der Gruppe der mehrfach ethylenisch ungesättigten Comonomeren, beispielsweise Divinyladipat, Diallylmaleat, Allylmethacrylat oder Triallylcyanurat. Besonders bevorzugt werden Copolymere, welche Acrylamid in äquimolarer Menge zum jeweiligen Vernetzersystem enthalten.

Bevorzugte Vinylester-Copolymerisate enthalten:

70 bis 95 Gew% Vinylester, insbesondere Vinylacetat, sowie 5 bis 25 Gew% α -Olefin, insbesondere Ethylen, und/oder 5 bis 30 Gew% Diisopropylfumarat und 0.1 bis 10.0 Gew% N-Methylol(meth)acrylamid, oder

50 bis 70 Gew% Vinylester, insbesondere Vinylacetat, 10 bis 30 Gew% Vinylester einer α -verzweigten Carbonsäure, insbesondere VeoVa9^R und/oder VeoVa10^R, 5 bis 25 Gew% Ethylen und 0.1 bis 10.0 Gew% N-Methylol(meth)acrylamid oder

15 bis 50 Gew% Vinylester, insbesondere Vinylacetat, 30 bis 65 Gew% Vinylchlorid und/oder Diisopropylfumarat, 5 bis 25 Gew% Ethylen und 0.1 bis 10 Gew% N-Methylol(meth)acrylamid oder

50 bis 70 Gew% Vinylester, insbesondere Vinylacetat, 1 bis 30 Gew% Acrylsäureester, insbesondere n-Butylacrylat oder 2-Ethylhexylacrylat, 5 bis 25 Gew% Ethylen und 0.1 bis 10.0

Gew% N-Methylol(meth)acrylamid. Die Angaben in Gew% addieren sich jeweils auf 100 Gew%.

Bevorzugte (Meth)acrylsäureester-Copolymerisate enthalten: 30 bis 70 Gew% Methylmethacrylat, 70 bis 30 Gew% n-Butylacrylat und/oder 2-Ethylhexylacrylat und 0.1 bis 10 Gew% N-Methylol(meth)acrylamid, oder 30 bis 70 Gew% Styrol und 70 bis 30 Gew% n-Butylacrylat und/oder 2-Ethylhexylacrylat und 0.1 bis 10 Gew% N-Methylol(meth)acrylamid. Die Angaben in Gew% addieren sich jeweils auf 100 Gew%.

Die Herstellung der Vinylester-Copolymerisate bzw. der (Meth)acrylsäureester-Copolymerisate erfolgt vorzugsweise nach dem Emulsionspolymerisationsverfahren. Die Polymerisation kann diskontinuierlich oder kontinuierlich, mit oder ohne Verwendung von Saatlatices, unter Vorlage aller oder einzelner Bestandteile des Reaktionsgemisches, oder unter teilweiser Vorlage und Nachdosierung der oder einzelner Bestandteile des Reaktionsgemisches, oder nach dem Dosierverfahren ohne Vorlage durchgeführt werden. Alle Dosierungen erfolgen vorzugsweise im Maße des Verbrauchs der jeweiligen Komponente.

Die Polymerisation wird in einem Temperaturbereich von 0 bis 100°C durchgeführt und mit den für die Emulsionspolymerisation üblicherweise eingesetzten Methoden eingeleitet. Die Initiierung erfolgt mittels der üblichen wasserlöslichen Radikalbildner, die vorzugsweise in Mengen von 0.01 bis 3.0 Gew%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Monomeren, eingesetzt werden. Beispiele hierfür sind Ammonium- und Kaliumpersulfat, -peroxodisulfat; Wasserstoffperoxid; Alkylhydroperoxide, wie tert.-Butylhydroperoxid; Kalium-, Natrium- und Ammoniumperoxodiphosphat; Azoverbindungen, wie Azobisisobutyronitril oder Azobiscyanovaleriansäure. Gegebenenfalls

- 7 -

können die genannten radikalischen Initiatoren auch in bekannter Weise mit 0.01 bis 0.5 Gew%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Monomeren, Reduktionsmittel kombiniert werden. Geeignet sind zum Beispiel Formaldehydsulfoxylat-Salze oder Ascorbinsäure. Bei der Redoxinitiierung werden dabei vorzugsweise eine oder beide Redox-Katalysatorkomponenten während der Polymerisation dosiert.

Als Dispergiermittel können alle üblicherweise bei der Emulsionspolymerisation verwendeten Emulgatoren und Schutzkolloide eingesetzt werden. Vorzugsweise werden 1 bis 6 Gew%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Monomeren, an Emulgator eingesetzt. Geeignet sind beispielsweise anionische Tenside, wie Alkylsulfate mit einer Kettenlänge von 8 bis 18 C-Atomen, Alkyl- und Alkylarylethersulfate mit 8 bis 18 C-Atomen im hydrophoben Rest und bis zu 40 Ethylen- oder Propylenoxideinheiten, Alkyl- oder Alkylarylsulfonate mit 8 bis 18 C-Atomen, Ester und Halbester der Sulfobernsteinsäure mit einwertigen Alkoholen oder Alkylphenolen. Geeignete nichtionische Tenside sind beispielsweise Alkylpolyglykoether oder Alkylarylpolyglykoether mit 8 bis 40 Ethylenoxideinheiten.

Gegebenenfalls können Schutzkolloide, vorzugsweise in Mengen von bis zu 15 Gew%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Monomeren, eingesetzt werden. Beispiele hierfür sind Vinylalkohol/Vinylacetat-Copolymere mit einem Gehalt von 80 bis 100 Mol% Vinylalkoholeinheiten, Polyvinylpyrrolidone mit einem Molekulargewicht von 5000 bis 400000, Hydroxyethylcellulosen mit einem Substitutionsgradbereich von 1.5 bis 3.

Der für die Polymerisation gewünschte pH-Bereich, der im allgemeinen zwischen 2.5 und 10, vorzugsweise 3 und 8, liegt, kann in bekannter Weise durch Säuren, Basen oder übliche Puffersalze, wie Alkaliphosphate oder Alkalicarbonat,

eingestellt werden. Zur Molekulargewichtseinstellung können bei der Polymerisation die üblicherweise verwendeten Regler, zum Beispiel Mercaptane, Aldhyde und Chlorkohlenwasserstoffe, zugesetzt werden.

Zur Herstellung der Dispersionspulver wird die Dispersion getrocknet, vorzugsweise sprühgetrocknet oder gefriergetrocknet, besonders bevorzugt sprühgetrocknet. Hierbei kann auf die bekannten Vorrichtungen, wie zum Beispiel Versprühen durch Mehrstoffdüsen oder mit der Scheibe, in einem gegebenenfalls erhitzten Trockengasstrom, zurückgegriffen werden. Im allgemeinen werden Temperaturen über 250°C nicht angewandt. Die optimale Temperatur des Trockengases kann in wenigen Versuchen ermittelt werden; oft haben sich Temperaturen über 60°C besonders bewährt.

Zur Erhöhung der Lagerfähigkeit und um zum Beispiel bei Pulvern mit niedriger Glasübergangstemperatur T_g ein Verbacken und Verblocken zu verhindern, wird bei der Trocknung gegebenenfalls Antiblockmittel, beispielsweise Aluminiumsilikate, Kieselgur, Calciumcarbonat, zugegeben. Des weiteren können gegebenenfalls noch Entschäumer, beispielsweise auf Silikon- oder Kohlenwasserstoffbasis, oder Verdüsungshilfen, beispielsweise Polyvinylalkohole oder wasserlösliche Melamin-Formaldehyd-Kondensationsprodukte, der Dispersion zugegeben werden.

In einer bevorzugten Ausführungsform enthalten die Dispersionspulver noch 0 bis 30 Gew%, besonders bevorzugt 1 bis 15 Gew%, bezogen auf das Basispolymerisat, Polyvinylalkohol mit einem Hydrolysegrad von 85 bis 94 Mol%, und/oder 0 bis 10 Gew% Vinylalkoholcopolymerisate mit 5 bis 35 Gew% 1-Methylvinylalkoholeinheiten, und/oder 0 bis 30 Gew%, besonders bevorzugt 4 bis 20 Gew%, bezogen auf das Gesamtgewicht poly-

rer Bestandteile, Antiblockmittel und gegebenenfalls bis zu 2 Gew%, bezogen auf das Basispolymerisat, Entschäumer.

Das vernetzbare Dispersionspulver eignet sich zur Verfestigung von natürlichen oder synthetischen Fasermaterialien. Beispiele hierfür sind Holzfaser, Cellulosefaser, Wolle, Baumwolle, Mineralfasern, Keramikfasern, Kunstfasern auf der Basis von faserbildenden Polymeren wie Viskosefaser, Polyethylen-, Polypropylen-, Polyester-, Polyamid-, Polyacrylnitril- oder Carbonfaser, Fasern von Homo- oder Copolymerisaten des Vinylchlorids oder Fasern von Homo- oder Copolymerisaten des Tetrafluorethylens.

Vor der Verfestigung werden die Fasern flächenhaft ausgebreitet. Die Verfahren hierzu sind bekannt und primär von der Anwendung, in die das verfestigte Fasermaterial geht, abhängig. Die Fasern können mittels einer Luftlege-, Naßlege-, Direktspinn- oder Krempelvorrichtung ausgelegt werden. Gegebenenfalls können die Flächengebilde vor der Verfestigung mit Bindemittel noch mechanisch verfestigt werden, beispielsweise durch Kreuzlegen, Nadeln oder Wasserstrahlverfestigung.

Bei der erfindungsgemäßen Verwendung wird das pulverförmige Bindemittel in an sich bekannter Weise auf das, gegebenenfalls mechanisch vorverfestigte, Fasermaterial aufgestreut, eingestreut (beispielsweise bei Krempelwatten), eingerüttelt oder direkt mit der Faser vermischt. Je nach Anwendungsbereich liegt die für die Verfestigung des Fasermaterials notwendige Menge an Bindemittel zwischen 5 und 50 Gew% Bindemittel, bezogen auf das Fasergewicht.

In einer bevorzugten Ausführungsform werden die flächigen Fasergebilde vor dem Aufstreuen des Bindemittels mit Wasser angefeuchtet. Im allgemeinen beträgt die dafür notwendige

- 10 -

Menge an Wasser von 5 bis 60 Gew%, vorzugsweise von 10 bis 35 Gew%, jeweils bezogen auf Gesamtgewicht der Trockenmischung aus Faser und Binder. Bei dieser Verfahrensweise kann nach dem Aufstreuen die Bindung des Fasermaterials durch Anwendung von Druck und Temperatur eingeleitet werden.

Es ist aber auch möglich, nach Aufstreuen des Binders auf die feuchte Faser, das Wasser, beispielsweise durch Erwärmen des Fasergebildes im Luftstrom, bei einer Temperatur von 80 bis 110°C zu entfernen. In diesem Fall muß vor der Vernetzung des Bindemittels erneut Wasser in der angegebenen Menge auf die Faser gesprüht werden. Mit dieser Verfahrensvariante wird eine Vorbindung des Fasermaterials erreicht, wodurch das Fasermaterial vorgebunden aber nicht vernetzt transportierbar wird. Dies ist ein wesentlicher Vorteil gegenüber der Bindung mit Dispersionen, bei der diese Vorbindung nicht möglich ist, da diese nicht mehr reaktivierbar sind.

Bei der Herstellung von Formkörpern aus einem Gemisch von Fasermaterial und Binderpulver in den angegebenen Mengen wird vorzugsweise so vorgegangen, daß Faser und Binder trocken gemischt werden und erst vor der Druck- und Temperaturbehandlung Wasser in der angegebenen Menge dem Gemisch zugegeben wird.

Die Verfestigung des Fasermaterials, sei es als Flächengebilde oder als Faser-Bindemittel-Gemisch zur Herstellung von Formkörpern, erfolgt durch Erwärmung auf eine Temperatur von vorzugsweise 100 bis 200°C unter einem Druck von bis zu 100 bar. Die anzuwendenden Druck- und Temperaturbereiche hängen primär von der Art des Fasermaterials ab.

Eine bevorzugte Verwendung ist die Herstellung von Formteilen aus Fasermaterialien, welche mit dem vernetzbaren Pulver

- 11 -

verfestigt werden. Die Fasern werden dazu mit dem Bindemittel in den angegebenen Mengen vermischt und nach Zugabe von Wasser unter Druck- und Temperatureinwirkung in den angegebenen Bereichen verfestigt. Beispiele für diese Verwendung sind die Herstellung von Schallschutzmatten und Formteilen für die Automobilindustrie. Für Formteile werden bisher vor allem Phenolharze als Bindemittel eingesetzt. Die damit verbundenen Nachteile der Formaldehyd- und Phenolemission treten bei der erfindungsgemäßen Verwendung nicht auf.

Bevorzugt ist auch die Verwendung zur Bindung von Glasfasern.

Eine weitere bevorzugte Verwendung ist die zur Bindung von Watten, beispielsweise zur Herstellung von Polster-, Isolier- und Filterwatten. Bis dato werden hierzu primär Schmelzfasern, Schmelzpulver und Dispersionen von Vinylchlorid-Polymerisaten, zwecks Flammenschutz, eingesetzt. Gegenüber der Verwendung von Schmelzfasern bzw. Schmelzpulver zeichnet sich die erfindungsgemäße Verwendung dadurch aus, daß bereits mit niedrigeren Auftragsmengen die gewünschten Festigkeiten erhalten werden. Ein weiterer Vorteil der erfindungsgemäßen Verwendung von vernetzbaren Dispersionspulvern liegt darin, daß die Zumischung von pulverförmigen Additiven, z.B. Flammenschutzmittel, Pigmente, Salze, im Vergleich zu wäßrigen Dispersionen nicht so stark eingeschränkt ist, sowohl bezüglich der Art der Additive als auch bezüglich deren physikochemischen Eigenschaften. Mit pulverförmigen Additiven sind die Dispersionspulver in beliebiger Menge mischbar, ohne Zusatz von Tensiden und ohne Einschränkung der Topfzeiten.

Ähnliche Vorteile bietet die ebenfalls bevorzugte Verwendung der vernetzbaren Dispersionspulver zur Herstellung von Vliesstoffen aus Fasern, in der bis dato ebenfalls Poly-

merdispersionen, Schmelzpulver und Schmelzfasern eingesetzt werden.

Bevorzugt ist auch die Verwendung der vernetzbaren Pulver zur Herstellung von Nadelfilz. Im Stand der Technik werden hierzu vor allem wäßrige Dispersionen auf der Basis von Styrol/Butadien-Kautschuk, Ethylen/Vinylacetat- und Ethylen/Vinylacetat/Vinylchlorid-Copolymeren eingesetzt. Die Dispersionen werden auf das durch Nadeln verfestigte Fasergewebe aufgetragen und im Heißkalander verfilmt. Bei der erfindungsgemäßen Verwendung der vernetzbaren Polymerpulver ist, auch unter Berücksichtigung der zur Vernetzung hinzugefügten Wassermenge, die aufzuwendende Trocknerleistung und damit der zur Herstellung notwendige Energiebedarf erheblich reduziert.

Zusammenfassend ausgedrückt, liegt der Vorteil der Verwendung der vernetzbaren Dispersionspulver bei Anwendungen, bei denen traditionell wäßrige Systeme eingesetzt werden, zum Beispiel Vliesstoffbindung, in einer deutlichen Verminderung des Trocknungsaufwands und der Abwassermengen. Bei Anwendungen, bei denen traditionell auspolymerisierbare Präpolymere oder Oligomere (z.B. Phenolharze) eingesetzt werden, dies sind beispielsweise die Glasfaserbindung und die Herstellung von Formteilen aus Fasermaterialien, liegt der Vorteil in einer deutlichen Verminderung der Reaktionstemperaturen und in einer Vereinfachung der Reaktionsgemischzusammensetzung.

Die nachfolgenden Beispiele dienen zur weiteren Erläuterung der Erfindung:

Beispiel 1 (Vliesverfestigung):

Auf einem Laborkrempel wurden Vliese aus einer Polyester-Faser (6.7 dtex/60 mm) mit circa 50 g/m² Flächengewicht hergestellt. Unmittelbar am Krempelausgang wurden 20 Gew% Wasser,

bezogen auf das Gesamtgewicht aus Faser und Binder, und anschließend ein Dispersionspulver auf der Basis eines Vinylacetat-Polymerisats mit 1 Gew% N-Methylolacrylamid in den unten angegebenen Mengen eingestreut. Die Vliese wurden bei den nachfolgend angegebenen Temperaturen verfestigt. Die mechanischen Eigenschaften (Höchstzugkraft und Dehnung) im trockenen und nassen (nach 1 Minute Lagerung in Wasser) Zustand wurden nach DIN 53857 bestimmt.

Vlies 1: Auftrag 26.2 Gew%, Trocknertemperatur 100°C

Vlies 2: Auftrag 28.4 Gew%, Trocknertemperatur 150°C

Vlies 3: Auftrag 27.6 Gew%, Trocknertemperatur 180°C

Tabelle 1:

Vlies	Höchstzugkraft HZK [N]	Dehnung [%]	HZK relativ* [%]
1 trocken	4.8	46	
naß	0.4	37	8.3
2 trocken	4.4	54	
naß	0.9	41	20.5
3 trocken	5.8	42	
naß	2.2	33	37.9

* $HZK_{\text{relativ}} = HZK_{\text{naß}} \times 100 / HZK_{\text{trocken}}$

Beispiel 2 (Faserformkörper-Herstellung):

Zur Herstellung von Platten wurden 80 g Reißbaumwolle mit 20 g Dispersionspulver der nachfolgend angegebenen Zusammensetzung vermischt und auf einer Fläche von 20 x 20 cm² ausgelegt. Die Mischungen wurden teilweise noch mit Wasser per Sprühauftrag angefeuchtet. Anschließend wurden die Mischungen 5 Minuten lang bei Temperaturen zwischen 180 und 200°C bei 50 bar verpreßt, so daß 2 mm starke, 200 g/m² schwere

Platten entstanden. Die Höchstzugkraft im trockenen und nassen (nach 10 Minuten Lagerung in Wasser) Zustand wurde nach DIN 53857 bestimmt. Zur Beurteilung der Quellung wurden die Platten bei Raumtemperatur 24 Stunden in Wasser gelagert.

Platte 1: ohne Feuchtigkeit verpreßt,
Dispersionspulver auf der Basis eines Vinylacetat-Homopolymerisats

Platte 2: mit 20 g Wasser verpreßt,
Dispersionspulver auf der Basis eines Vinylacetat-Homopolymerisats

Platte 3: ohne Feuchtigkeit verpreßt,
Dispersionspulver auf der Basis eines Vinylacetat-Polymerisats mit 1 Gew% N-Methylolacrylamid

Platte 4: mit 20 g Wasser verpreßt,
Dispersionspulver auf der Basis eines Vinylacetat-Polymerisats mit 1 Gew% N-Methylolacrylamid

Tabelle 2:

Platte	Höchstzugkraft HZK [N]	HZK relativ [%]	Quellung
1 trocken	297		
naß	16	5.4	stark
2 trocken	570		
naß	163	28.6	leicht
3 trocken	822		
naß	394	47.9	stark
4 trocken	2251		
naß	1279	56.8	keine

Patentansprüche

1. Verwendung von vernetzbaren, redispergierbaren Dispersionspulvern auf der Basis von Vinylester-Copolymerisaten oder (Meth)acrylsäureester-Copolymerisaten als Bindemittel zur Trockenbindung von Fasermaterialien, wobei
die Vinylester-Copolymerisate eines oder mehrere Monomere aus der Gruppe der Vinylester von unverzweigten oder verzweigten Alkylcarbonsäuren mit 1 bis 15 C-Atomen, die (Meth)acrylsäureester-Copolymerisate eines oder mehrere Monomere aus der Gruppe der Methacrylsäureester und Acrylsäureester von Alkoholen mit 1 bis 10 C-Atomen, und
die Vinylester- und (Meth)acrylsäureester-Copolymerisate jeweils 0.1 bis 10 Gew%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Copolymerisats, von einem oder mehreren ethylenisch ungesättigten, vernetzend wirkenden Comonomeren, enthalten.
2. Verwendung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß ein oder mehrere vernetzend wirkende Comonomere aus der Gruppe Acrylamidoglykolsäure (AGA), Methylacrylamidoglykolsäuremethylester (MAGME), N-Methylolacrylamid (NMAA), N-Methylolmethacrylamid, N-Methylolallylcarbamat, Alkylether, wie der Isobutoxyether, oder Ester des N-Methylolacrylamids, des N-Methylolmethacrylamids oder des N-Methylolallylcarbamats enthalten sind.
3. Verwendung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Vinylester-Copolymerisate
70 bis 95 Gew% Vinylacetat, 5 bis 25 Gew% Ethylen und/oder 5 bis 30 Gew% Diisopropylfumarat und 0.1 bis 10.0 Gew% N-Methylol(meth)acrylamid oder

50 bis 70 Gew% Vinylacetat, 10 bis 30 Gew% VeoVa9^R und/oder VeoVa10^R, 5 bis 25 Gew% Ethylen und 0.1 bis 10.0 Gew% N-Methylol(meth)acrylamid oder
15 bis 50 Gew% Vinylacetat, 30 bis 65 Gew% Vinylchlorid und/oder Diisopropylfumarat, 5 bis 25 Gew% Ethylen und 0.1 bis 10 Gew% N-Methylol(meth)acrylamid oder
50 bis 70 Gew% Vinylacetat, 1 bis 30 Gew% n-Butylacrylat oder 2-Ethylhexylacrylat, 5 bis 25 Gew% Ethylen und 0.1 bis 10.0 Gew% N-Methylol(meth)acrylamid enthalten.

4. Verwendung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die (Meth)acrylsäureester-Copolymerisate
30 bis 70 Gew% Methylmethacrylat, 70 bis 30 Gew% n-Butylacrylat und/oder 2-Ethylhexylacrylat und 0.1 bis 10 Gew% N-Methylol(meth)acrylamid oder
30 bis 70 Gew% Styrol und 70 bis 30 Gew% n-Butylacrylat und/oder 2-Ethylhexylacrylat und 0.1 bis 10 Gew% N-Methylol(meth)acrylamid enthalten.
5. Verwendung nach Anspruch 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß das vernetzbare, redispergierbare Dispersionspulver zur Verfestigung von Holzfaser, Cellulosefaser, Wolle, Baumwolle, Mineralfasern, Keramikfasern, Kunstfasern auf der Basis von faserbildenden Polymeren wie Viskosefaser, Polyethylen-, Polypropylen-, Polyester-, Polyamid-, Polyacrylnitril- oder Carbonfaser, Fasern von Homo- und Copolymerisaten des Vinylchlorids oder Fasern von Homo- oder Copolymerisaten des Tetrafluorethylens verwendet wird.
6. Verwendung nach Anspruch 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß 5 bis 50 Gew%, bezogen auf das Fasergewicht, des vernetzbaren, redispergierbaren Dispersionspulvers auf das, gegebenenfalls mechanisch vorverfestigte, Fasermaterial aufgestreut, eingestreut, eingerüttelt oder

direkt mit der Faser vermischt werden, vor oder nach dem Aufstreuen mit 5 bis 60 Gew% Wasser, bezogen auf Gesamtgewicht der Trockenmischung aus Faser und Binder, angefeuchtet wird und zur Bindung der Fasern das Flächengebilde oder der Formkörper unter einem Druck von bis zu 100 bar auf 100 bis 200°C erwärmt wird.

7. Verwendung nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß nach dem Aufstreuen des Dispersionspulvers auf die feuchte Faser das Wasser durch Erwärmen des Fasergebildes im Luftstrom bei einer Temperatur von 80 bis 110°C entfernt wird und vor der thermischen Vernetzung erneut Wasser in der angegebenen Menge auf die Faser gesprüht wird.
8. Verwendung nach Anspruch 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß das vernetzbare, redispergierbare Dispersionspulver zur Faserbindung bei der Herstellung von Formteilen aus Fasermaterialien zur Bindung von Glasfasern, zur Bindung von Watten, zur Herstellung von Vliesstoffen aus Fasern und zur Herstellung von Nadelfilz verwendet wird.

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 IPC 5 D04H1/64 D04H1/58 D04H1/60

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
 IPC 5 D04H C08F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	FR,A,2 346 379 (HOECHST AG.) 28 October 1977 see page 2, line 24 - page 4, line 5 see page 5, line 31 - page 6, line 9; claims	1-5
A	FR,A,2 304 626 (WACKER-CHEMIE G.M.B.H.) 15 October 1976 see claims	1
A	GB,A,842 496 (E.I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY) 27 July 1960 see page 1, line 25 - line 45	5-8
A	EP,A,0 099 463 (WACKER-CHEMIE G.M.B.H.) 1 February 1984 see the whole document	1

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

11 July 1994

Date of mailing of the international search report

22.07.94

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Blas, V

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP,A,0 256 364 (RÖHM G.M.B.H.) 24 February 1988 see the whole document ---	1
P,A	EP,A,0 545 209 (BADISCHE ANILIN- & SODA-FABRIK AG.) 9 June 1993 see the whole document ---	1
A	WO,A,92 22603 (DSM N.V.) 23 December 1992 -----	

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
FR-A-2346379	28-10-77	DE-A- 2614261	06-10-77
		AT-B- 354087	27-12-79
		BE-A- 853212	04-10-77
		CA-A- 1094719	27-01-81
		CH-A- 628652	15-03-82
		JP-C- 1329168	30-07-86
		JP-A- 52121092	12-10-77
		JP-B- 60050814	11-11-85
		LU-A- 77050	10-10-77
		NL-A- 7703326	04-10-77
		SE-B- 427039	28-02-83
		SE-A- 7703815	03-10-77
FR-A-2304626	15-10-76	DE-A- 2512589	30-09-76
		DE-A- 2551556	26-05-77
		BE-A- 839803	20-09-76
		CH-A- 603707	31-08-78
		GB-A- 1496867	05-01-78
		JP-C- 1129898	24-12-82
		JP-A- 51126288	04-11-76
		JP-B- 56015724	11-04-81
		NL-A- 7602410	23-09-76
		US-A- 4044197	23-08-77
GB-A-842496		NONE	
EP-A-0099463	01-02-84	DE-A- 3227090	26-01-84
		WO-A- 8400369	02-02-84
		EP-A- 0114834	08-08-84
		US-A- 4528315	09-07-85
EP-A-0256364	24-02-88	DE-A- 3626663	11-02-88
		EP-A, B 0262326	06-04-88
		JP-A- 63040637	22-02-88
		JP-A- 63046229	27-02-88
		US-A- 4847309	11-07-89
EP-A-0545209	09-06-93	DE-A- 4139963	09-06-93
		CA-A- 2083651	05-06-93

Information on patent family members

Internal Application No.

PCT/EP 94/00625

Form PCT/ISA/210 (patent family annex) (July 1992)

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES IPK 5 D04H1/64 D04H1/58 D04H1/60		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE Recherchiertes Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) IPK 5 D04H C08F		
Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	FR,A,2 346 379 (HOECHST AG.) 28. Oktober 1977 siehe Seite 2, Zeile 24 - Seite 4, Zeile 5 siehe Seite 5, Zeile 31 - Seite 6, Zeile 9; Ansprüche ---	1-5
A	FR,A,2 304 626 (WACKER-CHEMIE G.M.B.H.) 15. Oktober 1976 siehe Ansprüche ---	1
A	GB,A,842 496 (E.I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY) 27. Juli 1960 siehe Seite 1, Zeile 25 - Zeile 45 ---	5-8
A	EP,A,0 099 463 (WACKER-CHEMIE G.M.B.H.) 1. Februar 1984 siehe das ganze Dokument ---	1
-/-		
<input checked="" type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen <input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie		
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist "E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist "A" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche 11. Juli 1994		Absenddatum des internationalen Recherchenberichts 22. 07. 94
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax (+ 31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter Blas, V

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP,A,0 256 364 (RÖHM G.M.B.H.) 24. Februar 1988 siehe das ganze Dokument ---	1
P,A	EP,A,0 545 209 (BADISCHE ANILIN- & SODA-FABRIK AG.) 9. Juni 1993 siehe das ganze Dokument ---	1
A	WO,A,92 22603 (DSM N.V.) 23. Dezember 1992 -----	

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
FR-A-2346379	28-10-77	DE-A-	2614261	06-10-77
		AT-B-	354087	27-12-79
		BE-A-	853212	04-10-77
		CA-A-	1094719	27-01-81
		CH-A-	628652	15-03-82
		JP-C-	1329168	30-07-86
		JP-A-	52121092	12-10-77
		JP-B-	60050814	11-11-85
		LU-A-	77050	10-10-77
		NL-A-	7703326	04-10-77
		SE-B-	427039	28-02-83
		SE-A-	7703815	03-10-77
FR-A-2304626	15-10-76	DE-A-	2512589	30-09-76
		DE-A-	2551556	26-05-77
		BE-A-	839803	20-09-76
		CH-A-	603707	31-08-78
		GB-A-	1496867	05-01-78
		JP-C-	1129898	24-12-82
		JP-A-	51126288	04-11-76
		JP-B-	56015724	11-04-81
		NL-A-	7602410	23-09-76
		US-A-	4044197	23-08-77
GB-A-842496		KEINE		
EP-A-0099463	01-02-84	DE-A-	3227090	26-01-84
		WO-A-	8400369	02-02-84
		EP-A-	0114834	08-08-84
		US-A-	4528315	09-07-85
EP-A-0256364	24-02-88	DE-A-	3626663	11-02-88
		EP-A, B	0262326	06-04-88
		JP-A-	63040637	22-02-88
		JP-A-	63046229	27-02-88
		US-A-	4847309	11-07-89
EP-A-0545209	09-06-93	DE-A-	4139963	09-06-93
		CA-A-	2083651	05-06-93

